



Inventor: Koichi KAWAMURA, et al.
Title: PATTERN FORMING METHOD AND
SUBSTANCE ADHERENCE PATTERN
MATERIAL
Filed: December 16, 2003
Serial No.: 10/735,769
Sughrue Ref. No.: Q79007
Sughrue Telephone No.: 202-293-7060

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 1 1 日
Date of Application:

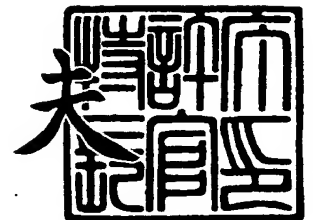
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 1 2 9 5 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 1 2 9 5 3]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 7 5 7 2

【書類名】 特許願
【整理番号】 FSP-05825
【提出日】 平成15年12月11日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/40
G03C 1/76

【発明者】
【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会
社内
【氏名】 川村 浩一

【発明者】
【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会
社内
【氏名】 加納 丈嘉

【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100079049
【弁理士】
【氏名又は名称】 中島 淳
【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】
【識別番号】 100084995
【弁理士】
【氏名又は名称】 加藤 和詳
【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】
【識別番号】 100085279
【弁理士】
【氏名又は名称】 西元 勝一
【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】
【識別番号】 100099025
【弁理士】
【氏名又は名称】 福田 浩志
【電話番号】 03-3357-5171

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2002-364984
【出願日】 平成14年12月17日

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003- 53366
【出願日】 平成15年 2月28日

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003- 55919
【出願日】 平成15年 3月 3日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 006839
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	特許請求の範囲	1
【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【包括委任状番号】	9800120	

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程と、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成することにより、グラフトポリマー生成領域と未生成領域からなる親／疎水性パターンを形成する工程と、該親／疎水性パターンの親水性領域又は疎水性領域に物質を付与させる工程と、を有するパターン形成方法。

【請求項 2】

前記物質が色材であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 3】

前記物質が微粒子であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 4】

前記物質が導電性材料であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 5】

基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成し、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成させた後、該グラフトポリマーに物質を付着させてなることを特徴とする物質付着パターン材料。

【請求項 6】

前記物質が色材であることを特徴とする請求項 5 に記載の物質付着パターン材料。

【請求項 7】

前記物質が微粒子であることを特徴とする請求項 5 に記載の物質付着パターン材料。

【請求項 8】

前記物質が導電性材料であることを特徴とする請求項 5 に記載の物質付着パターン材料。

。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 パターン形成方法及び物質付着パターン材料

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は機能性の物質をパターン状に付着させたパターン形成方法に関し、特に解像度に優れたパターンを容易に形成することができるパターン形成方法、及び、それを用いて得られた機能性の物質がパターン状に付着してなる物質付着パターン材料に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来、親／疎水性パターン形成方法を用い、該パターンの親水性領域、あるいは疎水性領域に物質を付着させる技術は種々の分野で用いられている。なかでも、色材を所定領域に吸着させる画像形成方法が広く用いられている。

たとえば、受像材料表面に親／疎水性パターンを形成させ、可視化材料と、親水性表面あるいは疎水性表面との吸着性の違いを利用した画像形成方法が実施されている。また種々の親／疎水性パターン形成方法がディスプレイ材料、平版印刷版材料、半導体集積回路材料を作成するために用いられている。

【0 0 0 3】

近年、特に形成される画像の解像度を向上させるといった観点から、微細な親／疎水性パターン形成方法が着目されている。このような親／疎水性パターンの形成方法としては、例えば、表面に凸状パターンを有する版を使用し、凸状表面に吸着させた疎水性分子を受像材料に転写し、その後、転写されていない部分に親水性分子を吸着させることで、受像表面に親／疎水性パターンを形成する方法が開示され、各種機能デバイス、DNAチップなどの製造に有用であることが示されている（例えば、特許文献1参照。）。この親／疎水性パターン形成方法によれば、緻密なパターンを形成することができるが、特殊な材料を用いる必要があり、且つ、大面積の画像形成などへの応用が困難であった。

【0 0 0 4】

大面積の画像形成への応用に関しては、疎水的な基板の全面に親水性のグラフトポリマーを形成させたのち、レーザー露光により画像様に基板表面から親水性グラフトポリマーを剥離することで親水性グラフトポリマーと疎水的な基板表面からなる親／疎水性パターンを形成させ、そのパターンに応じてインキと水を付着させる平版印刷版材料が知られている（例えば、特許文献2参照。）。この方法によれば、大面積での親／疎水性パターン形成を形成し得るものの、親水性グラフトポリマーの剥離に高エネルギーを要するため画像形成に高価な高出力レーザーが必要であり、さらに、形成された画像の画質と解像度も満足のいくものではなかった。

【0 0 0 5】

親／疎水性パターンの異なる応用として、微粒子をパターン状に配列する技術がある。

微粒子の配列技術は、触媒、記録材料、センサー、電子デバイス、光デバイス等の材料の高表面積化、高解像度化、並びに高密度化等の高機能化を図る上で重要な技術であり、その研究が盛んに行われている。

例えば、微粒子の液状分散媒体を基板上に展開して液体薄膜を形成し、液状分散媒体の液厚を減少制御し、液厚を粒子径サイズと同等かそれより小さくし、表面張力を用いて微粒子を凝集させる微粒子の凝集形成方法が提案されている（例えば、特許文献3参照。）。この公報記載の発明によれば、微粒子の層を規則正しく凝集させて一様に並べることは可能になったが、所望の領域に微粒子をパターン状に配列させることは困難である。

【0 0 0 6】

また、微粒子をパターン状に配列させる技術としては、 TiO_2 のような酸化物基板の表面をパターン状に光照射し、表面に親疎水性パターンを作製し、そのパターンに応じて微粒子を配列させる方法が記載されている（例えば、特許文献4参照。）。この方法によれば、微粒子のパターンを作製することは可能であるが、微粒子は単に物理的に付着しているだけで固定化されていないために剥がれ易く、各種デバイスとしての用途には不適で

あった。また、微粒子が付着したパターン以外の部分にも粒子が付着する傾向があり、パターン以外の部分に粒子が付着しない選択性の高いパターン形成方法が求められていた。

【0007】

微粒子をパターン状に並べるその他の手法としては、G. M. Whitesidesらのマイクロスタンプを用いたパターン状微粒子積層方法が知られている（非特許文献1参照）。確かに、この方法によれば、サブミクロンサイズのポリマー微粒子を秩序よく集積することができ、また、パターン以外の部分には微粒子が付着しない選択性の高いパターン形成方法を提供しうるものである。しかし、この方法は操作が難しく、秩序正しい粒子積層体を作製するには溶媒蒸発速度のコントロールが必要であり、簡便に粒子積層体を作製できるものではなかった。また、作製できる面積が小さく、大面積の作製には適した方法ではなかった。さらに、この方法においても、パターン状に積層した微粒子と基板との間の吸着強度は弱く、実用化の観点からは、微粒子と基板との間の高い吸着強度が求められていた。

【0008】

また、親/疎水性パターンの他の応用として、導電性材料に関する技術が挙げられる。従来、種々の導電性パターン材料が配線基板の形成などに使用されている（例えば、非特許文献2参照）。これらの代表的なものは、絶縁体上に真空蒸着などの公知の方法により形成された薄膜の導電性材料を設け、それをレジスト処理し、パターン露光により予め作製したレジストの一部を除去し、その後、エッチング処理を行なって所望のパターンを形成する方法が知られている。しかし、このような方法は、少なくとも4つの工程を必要とし、ウエットエッチング処理を行う場合には、その廃液の処理工程も必要となるため、複雑な工程を採らざるを得なかった。また、他のパターン形成方法としては、フォトレジストを用いた導電性パターン材料の形成方法なども知られている。この方法は、フォトレジストポリマーを塗布したり、ドライフィルム上のフォトレジストを貼付した基材を、任意のフォトマスクを介してUV露光し、格子状などのパターンを形成する方法であり、高い導電性を必要とする電磁波シールドの形成に有用である。

【0009】

近年、マイクロマシンの開発の進行や超LSIの一層の小型化に伴い、これらの配線構造もナノ単位の微細なものを要求されるようになってきている。しかし、従来の金属エッチングでは微細化に限界があり、また、細線部の加工中の断線なども懸念される。このため、配向が制御された緻密なパターンを形成する方法が望まれていた。

【0010】

一方、近年、導電性パターン材料として、デジタル化されたデーターからマスクなどを介さずに、直接パターン形成する方法が注目され、種々提案されてきている（例えば、特許文献5参照）。

このようなデジタル化されたパターン形成方法を利用すれば、微細なパターンが任意に形成されることが期待される。このような方法のひとつとして、自己組織化単分子膜を用いる方法が挙げられる。これは、界面活性分子を含む有機溶剤に基板を浸漬したときに自発的に形成される分子集合体を利用するものである。例えば、有機シラン化合物と SiO_2 、 Al_2O_3 、基板との組合せや、アルコールやアミンと白金基板との組合せが挙げられ、光リソグラフィー法などによるパターン形成が可能である。このような単分子膜は微細パターンの形成を可能とするが、限られた基板と材料との組み合わせを用いる必要があるために、実際の応用への展開が困難であり、実用に適する微細配線のパターン形成技術は未だ確立されていないのが現状である。

【0011】

さらに、軽量、フレキシブル、環境対応という観点から、導電性ポリマーのパターンを使用した有機トランジスターなどの研究がされてきている。このような有機材料を用いた支持体の特徴としては、軽く、薄く、柔軟性があり、大きな面積の素子を容易に（室温での印刷と同様の技術などで）作製できるところにある。これらの特徴を、新しく開発されつつある有機半導体の電気特性及び光特性と組み合わせることにより、現在の情報技術に

において最も必要とされている情報パーソナル化のための技術、例えば、簡単な情報処理機能と人に優しい入出力機能とを持つウェアラブル携帯端末などを作る技術に、新しい展開を生み出すことが期待できる。

しかし、上記したいずれの技術も、耐久性、導電安定性、大面積化、製造適正のなどの実用な観点からの要求を充足するものではなかった。

【0012】

このように、付着性を有する領域を局所的に形成する技術は、種々の応用が可能であり、解像度に優れた微細パターンの形成、形成されたパターンへの物質の吸着能を制御する方法などに関心が高まっているのが現状である。

【特許文献1】特開2002-283530公報

【特許文献2】特開平11-119413号公報

【特許文献3】特許第2828374号公報

【特許文献4】特開2002-273209号公報

【特許文献5】特開2002-324966号公報

【非特許文献1】E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, 「Advanced Materials」, 第8巻, Wiley Interscience, 1996年、245頁

【非特許文献2】英一太 著、「プリント配線板の製造技術」、シーエムシー出版、2001年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上記従来の技術の欠点を考慮してなされた本発明の目的は、材料の面積に係わらず、エネルギー付与により均質であり、鮮鋭度の高いパターンが容易に得られ、且つ、付着させる物質に応じた機能を有する応用範囲の広いパターン形成方法を提供することにある。このパターンの応用としては、親／疎水性領域の特性を生かした平版印刷版への応用、パターンへの選択的な吸着能を生かした回折格子、偏向素子、反射防止膜、マイクロレンズ、光拡散板などへの応用が挙げられる。

さらに、付与する物質を選択することにより、エネルギー付与により均質な画質と鮮鋭度の高い画像が容易に得られ、且つ、高濃度の画像によるディスプレイ材料への応用、あるいは親水性グラフトポリマーの高親水性を活かした平版印刷版への応用などの画像形成方法、擦りなどの機械的な操作によっても剥がれることがない強固で均質な微粒子付着パターンの形成方法、基板上の所望の領域のみに簡便な操作で形成でき、且つ、大面積のパターン形成に対しても適用可能な微粒子付着パターン形成の形成方法、耐久性及び導電安定性に優れ、断線がなく微細で均一な膜厚の配線（回路）を、容易に形成することが可能な導電性パターンの形成方法などを提供することにある。

また、本発明の別の目的は、鮮鋭度の高いパターンに従って、所望の物質が選択的、且つ、強固に付着してなり、付着させる物質に応じた機能を有する応用範囲の広い物質付着パターン材料を提供することにある。

さらに、前記パターン材料に付着した物質の選択により、画像形成材料、微粒子付着パターン材料、導電性パターン材料などを提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは鋭意検討の結果、基板表面に画像様に親水性もしくは疎水性の重合開始剤を固定させ、それを起点として、開始剤とは逆の親／疎水性を有するモノマーを原子移動ラジカル重合法を用いてグラフト重合することにより、親／疎水性パターンが形成できること、及び、ここで作成した親／疎水性パターンに目的に応じた種々の物質を付着させることで、その物質の特性を生かした種々の応用が可能なパターンが得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明のパターン形成方法は、基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形

成する工程と、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成することにより、グラフトポリマー生成領域と未生成領域からなる親／疎水性パターンを作成する工程と、該親／疎水性パターンの親水性領域又は疎水性領域に物質を付着させる工程と、を有することを特徴とする。

ここで、付与する物質として色材を用いた場合、エネルギー付与により均質な画質と鮮鋭度の高い画像が容易に得られ、且つ、高濃度の画像によるディスプレイ材料への応用、あるいは親水性グラフトポリマーの高親水性を活かした平版印刷版への応用など、本発明のパターン形成方法の適用により、応用範囲の広い画像形成が可能となる。

また、付与する物質として微粒子を選択することにより、擦りなどの機械的な操作によっても剥がれることがない強固で均質な微粒子吸着パターンを、基板上の所望の領域のみに簡便な操作で形成でき、且つ、大面積のパターン形成に対しても適用可能な微粒子付着パターン形成が達成できる。なお、ここでグラフトポリマーと微粒子との相互作用としては、疎水性相互作用も挙げられる。

さらに、付与する物質として導電性材料を選択することにより、耐久性及び導電安定性に優れ、断線がなく微細で均一な膜厚の配線（回路）を、容易に形成することが可能な導電性パターンの形成が可能となる。

【0015】

本発明の請求項5に係る物質付着パターン材料は、基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成し、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成させた後、該グラフトポリマーに物質を付着させてなることを特徴とする。

ここで前記パターンに付着させる物質として色材を選択することで、本発明の物質付着パターン材料は、大面積にも対応可能な、鮮鋭度が高く、着色領域の均一性に優れた画像形成材料に適用することができる。さらに、付着させる物質として微粒子を選択することで、微粒子が所望の領域に均一、且つ、強固に付着した微粒子付着パターン材料に適用することができ、付着させる物質として導電性材料を選択することにより、導電性パターン材料としての応用も可能となる。

また、このパターンの応用としては、親／疎水性領域の特性を生かした平版印刷版への応用、パターンへの選択的な吸着能を生かした回折格子、偏向素子、反射防止膜、マイクロレンズ、光拡散板などへの応用が挙げられる。

【0016】

本発明においては基板に固定された重合開始剤（以下、適宜、単に開始剤と称する）とグラフトさせるモノマーとの親／疎水性は逆の関係にあること、すなわち、親水性の開始剤を使用した場合には疎水性のモノマーを使用し、疎水性の開始剤を使用した場合には親水性モノマーを使用することが、親／疎水性パターンを作成する上で必要である。これらのなかでも、通常は、疎水性の開始剤と親水性モノマーとを組み合わせ、親水性のグラフトポリマー領域を形成することが、パターン形成性の観点から好ましい。

本発明の作用は現時点では明確ではないが、本発明においては、各種の物質の吸着能を有するグラフトポリマーの形成に、原子移動ラジカル重合法を用いることから、得られたグラフトポリマーは非常に分子量分布の狭い、分散度の低いポリマーとなり、固定された開始剤上にその画像様のパターンに従って分子量分布の狭い分子量のそろったグラフトポリマーが生成し、均一なポリマー膜厚のパターンができたため、このようにして作成した親／疎水性パターンを用いて物質の吸着領域を形成すると、物性が均一で鮮鋭度の高いパターンが形成される、具体的には、例えば、色材を吸着させて画像形成を行うと、均質な画質と鮮鋭度の高い画像が得られるものと推定される。ここで、好ましい態様である疎水性の開始剤と親水性モノマーとを組み合わせ、親水性のグラフトポリマー領域を形成し、該親水性のグラフトポリマーに色材を吸着させる場合、親水性のグラフトポリマーは疎水性のグラフトポリマーに比較して色材との相互作用形成に有利な極性官能基を有するため、画像形成性の点でより有利である。

【発明の効果】

【0017】

本発明のパターン形成方法によれば、材料の面積に係わらず、エネルギー付与により均質であり、鮮鋭度の高いパターンが容易に得られ、且つ、吸着させる物質に応じた機能を有する応用範囲の広いパターン形成方法を提供することができる。また、本発明のパターン形成方法で採用している電子移動ラジカル重合はリビングラジカル重合法の一種であり、通常のラジカル重合とは異なり、分子量分布が狭く、分子量の調節が厳密にできることが特徴であり、この方法によれば、膜厚の均一なものが形成されるため、付与した物質は量的にも均一に付着し、例えば、色材を付与した場合には、色ムラのないパターンを形成するという利点をも有する。

このパターン形成方法は種々の応用が可能であり、付着させる物質として色材を選択することで、本発明のパターン形成方法を、エネルギー付与により均質な画質と鮮鋭度の高い画像が容易に得られ、且つ、高濃度の画像によるディスプレイ材料への応用、あるいは親水性グラフトポリマーの高親水性を活かした平版印刷版への応用など、応用範囲の広い画像形成方法に適用することができる。

【0018】

付与する物質として微粒子を選択することで、本発明のパターン形成方法の適用により、擦りなどの機械的な操作によっても剥がれることがない強固で均質な微粒子吸着パターンを、基板上の所望の領域のみに簡便な操作で形成でき、且つ、大面積のパターン形成に対しても適用可能となる。

付与する物質として導電性材料を選択することで、本発明のパターン形成方法により、耐久性及び導電安定性に優れ、断線がなく微細で均一な膜厚の配線（回路）を、容易に形成することが可能となる。

【0019】

本発明の物質付着パターン材料は、選択された鮮鋭度の高いパターンに従って所望の物質が選択的に、且つ、強固に付着してなるという効果を奏し、このため、種々の応用が可能である。

例えば、付着物質として色材を用いることで、解像度が高く、鮮明で均一な色調の画像形成材料が得られ、付着物質として微粒子を用いることで所望の領域に微粒子が強固に吸着した微粒子付着パターン材料が得られ、付着物質として導電性材料を選択することで、耐久性及び導電安定性に優れ、断線がなく微細で均一な膜厚の配線（回路）を有する導電性物質付着パターン材料が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明を詳細に説明する。まず、本出願の第1の発明であるパターン形成方法について説明する。

本発明のパターン形成方法は、（a）基板表面に重合開始剤を画像様に固定する工程、（b）該重合開始剤から原子移動ラジカル重合をもちいてグラフトポリマーを形成することにより重合開始剤の固定領域にグラフトポリマーを生成させて、グラフトポリマー生成領域と未生成領域からなる親／疎水性パターンを作成する工程、及び、（c）該親／疎水性パターンの親水性領域又は疎水性領域に物質を付着させる工程、の少なくとも3つの工程を要する。

また、本発明の第2の発明である物質付着パターン材料は、前記パターン形成方法により得られ、基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成し、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成させた後、該グラフトポリマーに物質を付着させてなることを特徴とする。

【0021】

以下、前記各工程について、順次説明する。

〔（a）基板表面に重合開始剤を画像様に固定する工程〕

基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程には特に制限はなく、文献公知のいずれの方法を用いてもよい。なお、本発明において、「重合開始能を有する領域」とは、「重合開始能を有する開始剤が、画像様に固定化されて存在する領域」であるこ

とを意味し、「基板上に画像様に開始剤を固定化して重合開始能を有する領域を形成する」態様に加え、後述するように、「基板上に全面に亘り固定化された開始剤の重合開始能を失活させることにより、結果として重合開始能を有する開始剤が画像様に存在して重合開始能を有する領域を形成する」態様を包含するものである。

【0022】

具体的には、例えば、基板上に微細加工用のフォトリソ材料を用い、画像様に露光し、現像してレジストを除去した後、基板結合性の末端基を有する開始剤で処理することにより、現出した基板表面に画像様に開始剤を固定化する方法、特開2002-283530公報に記載のように、表面に凸状パターンを有する版を使用し、これに基板結合性末端基を有する開始剤を付着させ、基板表面に転写して、凸状パターンに対応する領域のみに開始剤を固定化する方法などが挙げられる。また、基板表面の全面にわたって親水性もしくは疎水性の開始剤を固定させ、それに画像様露光を行なって露光領域の開始剤の重合開始能を失活させることにより、結果的に未露光領域のみに活性を有する開始剤を固定化する方法を適用することができる。とくに、操作の簡便性、また大面積適用性の観点からは、最後に挙げた開始剤を失活させる方法が好ましい。

【0023】

すなわち、本発明の(a)基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程、の好ましい態様は、(a-1)基板表面に全面にわたって開始剤を固定化するプロセス、及び、(a-2)固定化した開始剤に画像様にエネルギーを付与して、エネルギー付与領域における開始剤を失活させ、エネルギー付与領域/未付与領域で、失活された開始剤と失活されていない開始剤のパターンを作成するプロセスを含む態様である。

このような基材表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する方法として、例えば、特開平11-263819号公報において、重合開始剤であるスルホニルクロリドを固体表面に固定化したのち、光でこれを失活させる方法が提案されているが、ここに記載の開始剤であるスルホニルクロリドは空気中の水分で分解し、徐々に失活するため、実用上使用に耐えるものではなかった。本発明者らは、種々の物質を付着させるパターン形成方法への適用に好適な開始剤を種々検討した結果、経時安定性の高い α -ハロゲン化エステルが、光により分解して開始能を失う(失活する)物性を有しており、これを開始剤として用いることで、実用的な物質付着パターン形成方法に好適なパターン形成が可能となることを見出し、本発明に至ったものである。

【0024】

以下、この工程を実施するための具体的な方法を、例を挙げて説明するが、本発明の内容は以下に記載のプロセスに限定されることはない。

(基板)

本発明に適用し得る基板としては、ガラス板、シリコン板、アルミ板、ステンレス板などの無機物質からなる基板、および高分子などの有機物質からなる基板のいずれも用いることが出来る。

無機物質からなる基板としては、上記例示したものの他に、金、銀、亜鉛、銅等などの金属板、およびITO、酸化錫、アルミナ、酸化チタン、などの金属酸化物を表面に設けた基板なども使用することが出来る。

また、高分子基板としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂などから選択された樹脂材料製の基板を使用することができる。またこれらの高分子基板を用いる場合、基板と反応性の官能基を有する開始剤との結合性を向上するために、コロナ処理、プラズマ処理などで基板表面に水酸基、カルボキシル基などの官能基を導入してもよい。

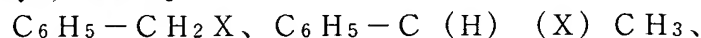
【0025】

(重合開始剤)

開始剤としては、露光により重合を開始する部分（以下、開始部位と称する）と基板と結合しうる部分（結合部位）とを同一分子内に持った化合物なら公知のいずれのものも使用することができる。例えば、以下のものを例として挙げることが出来る。

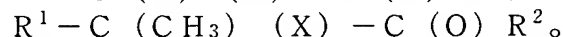
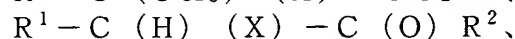
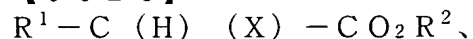
開始部位としては、一般に、有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）又は、ハロゲン化スルホニル化合物等を部分構造として導入する。また、同様の開始剤としての機能を有するものであれば、ハロゲンの代わりになる基、例えば、ジアゾニウム基、アジド基、アゾ基、スルホニウム基、オキシニウム基などを有する化合物を用いても構わない。

開始部位として導入されうる化合物としては、具体的には以下に例示するような化合物が挙げられる。

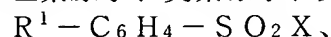


（ただし、前記式中、 C_6H_5 はフェニル基を、Xは塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す）。

【0026】



（前記式中、 R^1 及び R^2 は、同一若しくは異なって、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または、炭素数7～20のアラルキル基を表し、Xは塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表す）。



（前記式中、 R^1 、 R^2 及びXは前記したものと同義である）。

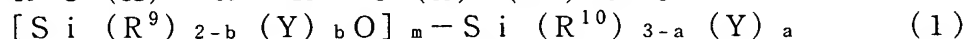
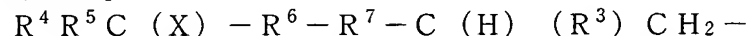
上記の開始剤の開始部位として特に好ましいものは、経時安定性の観点から、 α -ハロゲン化エステル化合物である。

【0027】

また、開始剤中に存在する結合部位、即ち、基板結合基（基板と結合しうる官能基）としては、チオール基、ジスルフィド基、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。これらのうち特に好ましい基板結合基としてはチオール基、架橋性シリル基が挙げられる。

【0028】

開始部位と結合部位をもった開始剤、即ち、開始能を有する部分構造に基板結合性基を導入した開始剤の具体的な例としては、例えば一般式（1）に示す構造を有するものが例示される。



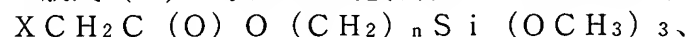
〔式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、は前記した R^1 及び R^2 と同義であり、Xは前記したXと同義であり、 R^9 、 R^{10} は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ （ここで、 R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい）で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^9 または R^{10} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。〕

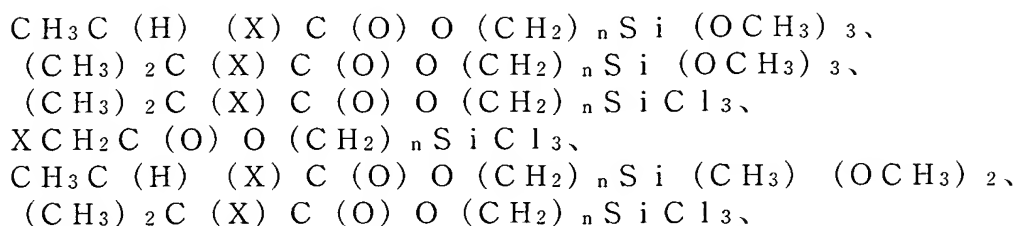
Yは水酸基、ハロゲン基、または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。

aは0、1、2、または3を、また、bは0、1、または2を示す。mは0～19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。〕

【0029】

一般式（1）で表される化合物を、以下に例示する。

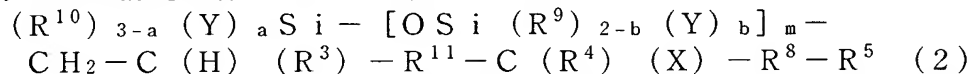




(前記式中、Xは塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表し、nは0～20の整数を表す)。

【0030】

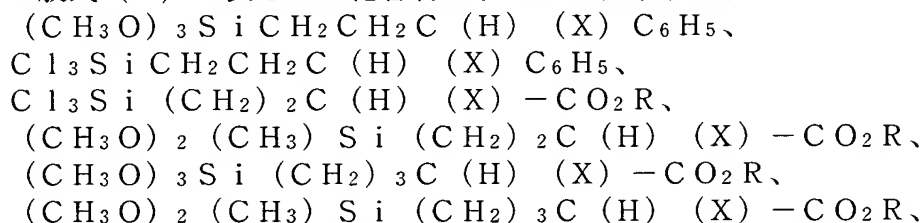
開始部分と結合部位をもった開始剤の他の具体的な例としては、さらに、一般式(2)で示される構造を有するものが挙げられる。



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、a、b、m、X、Yは前記したものと同義である。)

【0031】

一般式(2)で表される化合物を、以下に例示する。



(前記各式中、Xは塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を表し、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、又は、アラルキル基を表す)。

【0032】

前記例示した開始剤のうち、 α 位にハロゲンをもつ開始剤を有するエステル化合物、ベンジル位にハロゲンをもつ化合物が疎水的開始剤であり、ハロゲン化スルホン化合物を部分構造として有する化合物は親水的開始剤である。

【0033】

次に、この工程の好ましい態様である〔(a-1)基板表面に開始剤を固定化するプロセス、及び、(a-2)固定化した開始剤に画像様にエネルギーを付与して、エネルギー付与領域における開始剤を失活させ、エネルギー付与領域/未付与領域で、失活された開始剤と失活されていない開始剤のパターンを作成するプロセスを含む工程〕について説明する。

ここで、(a-1)基板表面に開始剤を固定化するプロセスにおける開始剤及びそれを基板結合基により基板表面に固定化するプロセスは、前記したのと同様である。次に、この固定化した開始剤をパターン露光する方法について述べる。

【0034】

本発明の方法においてパターン形成を行う場合のエネルギー付与方法には特に制限はなく、開始部分を分解させ、重合開始能を失活させ得るエネルギーを付与できる方法であれば、露光、加熱のいずれの方法も使用できるが、コスト、装置の簡易性の観点からは活性光線を照射する方法が好ましい。

画像様のエネルギー付与に活性光線の照射を適用する場合、デジタルデータに基づく走査露光、リスフィルムを用いたパターン露光のいずれも使用することができる。

パターン形成に用いるエネルギー付与方法としては、画像様に加熱する方法、及び、露光等の放射線照射により書き込みを行う方法が挙げられる。具体的な手段としては、例えば、赤外線レーザ、紫外線ランプ、可視光線などによる光照射、 γ 線などの電子線照射、サーマルヘッドによる加熱などが適用可能である。放射線照射に用いられる光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボン

アーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。

【0035】

〔(b) 重合開始能を有する領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成することにより、グラフトポリマー生成領域と未生成領域からなる親／疎水性パターンを形成する工程〕

原子移動ラジカル重合法を用いたグラフトポリマーのパターン形成方法はすでに公知であり、これらの方法が本発明にも適用できる。

【0036】

例えば、特開平11-263819号公報には、単分子累積で開始剤を基板固定化した後に、光照射により、所定のパターンで区分された領域での重合開始基の不活性化を行い、ついで、原子移動ラジカル重合法をもちいて活性を維持している重合開始基が存在する領域のみにグラフト重合するグラフト表面固体の製造方法が示されている。また「Macromolecules」2000年、33巻、597ページにはマイクロコンタクトプリンティングを用いて開始剤を画像様に付着させ、原子移動ラジカル重合を起こさせる方法が記載されている。これらは、いずれもグラフトパターンの形成を目的としたものであり、生じたパターンを利用して画像形成材料として利用することは示唆されていないが、このパターン形成方法を本発明の如き種々の物質を付与して物質の特性を生かしたパターン、例えば、画像などの形成が可能な物質付着パターン形成方法に好適に適用しうることを本発明者らが見出したものである。

なお、本発明のパターン形成方法グラフトポリマー鎖の高い物質吸着能と、原子移動ラジカル重合法を用いて得られたグラフトポリマーの均一分子量に着目して提案されたものであり、得られたパターンに種々の物質を吸着させることで局所的に特殊な物性を有する領域を形成しうること、例えば、後に詳述する色材などを吸着させた場合には、鮮鋭な画像が形成され、優れた画像形成性を発揮しうること、を見出したことに基づくものである。

先に述べたように、パターン状に形成された重合開始能を有する（維持している）開始剤に、開始剤とは逆の親／疎水性を有するモノマーをグラフト重合することが好ましい。

【0037】

以下、本発明における親水性、及び、疎水性について説明する。一般的に「親水性／疎水性」は、水に対する親和性を表す表現であり、親和性の高いものを親水性、逆に水に対しては親和性が低く、油に対して親和性の高い性質を疎水性と表現されている。分子構造的に説明すれば、水の水酸基と水素結合可能な官能基、たとえば水酸基、アミノ基、カルボキシ基、スルホン酸基、アミド基、カルボニル基、などの官能基を有する化合物は親水性となる。また、水の分極構造と極性相互作用しやすい極性の官能基、たとえば、正荷電もしくは負電荷を有する構造を有する化合物も親水性が高くなる。正荷電を有する構造としてはアンモニウム、スルホニウムなどのオニウム塩基を、また、負電荷を有する構造を有する構造としてはカルボキシレート基、スルホネート基などをあげることができる。

疎水性を示す官能基としては非極性の官能基であり、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、アダマンチルキ基などのアルキル基、脂環式アルキル基、またフェニル基、ナフチル基などの芳香族基などをあげることができる。

【0038】

(グラフト重合に用いられるモノマー)

本発明でグラフと重合に使用されるモノマーとしては、公知のモノマーをいずれも使用することができる。疎水的な開始剤、具体的には、 α -ハロゲン化エステルなどの如き開始剤を使用した場合には親水性のモノマーを使用することが必要であり、親水性モノマーとしては、以下のモノマーが挙げられ、これらを重合させて、親水性グラフトポリマーが形成される。

【0039】

本発明における親水性モノマーとは、モノマー自身の水に対する20℃での溶解度が1 g/100 g以上でありかつその単独重合体が水溶性すなわち20℃での水に対する溶解度が0.5 g/100 g以上であるモノマーをいう。

親水性モノマーとしては、(メタ)アクリル酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩。イタコン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩。2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-モノメチロール(メタ)アクリルアミド、N-ジメチロール(メタ)アクリルアミドなどのアミド系モノマー。アリルアミンもしくはそのハロゲン化水素酸塩。3-ビニルプロピオン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩。ビニルスルホン酸もしくはそのアルカリ金属塩およびアミン塩。ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどのエチレングリコール系モノマー。2-スルホエチル(メタ)アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、およびそれらの塩、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド等のN-ビニル化合物、N-エチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ヒドロキシプロピルアクリレート、各種のメトキシポリエチレングリコールメタクリレート等の(メタ)アクリレート誘導体、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどが挙げられるが、これらに限定されるものではないことは明らかである。

【0040】

また、開始剤として親水性のものをを用いた場合には、疎水性のモノマーを用いることが好ましい。

本発明における疎水性モノマーとは、モノマー自身の水に対する20℃での溶解度が1 g/100 g未満であるモノマー及びモノマー自身は溶解度が1 g/100 g以上であっても、その単独重合体が疎水性すなわち単独重合体の水に対する20℃での溶解度が0.5 g/100 g未満であるモノマーを指す。なお、本発明における疎水性モノマーとしては、モノマーの20℃での水に対する溶解度が1 g/100 g未満のものが挙げられるが、好ましくは0.5 g/100 g未満、更に好ましくは0.1 g/100 g未満のモノマーである。

本発明に用いる疎水性モノマーとしては、具体的には、例えば、スチレン、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N,N-ジ-n-プロピルアクリルアミド、N-n-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-n-ヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-n-オクチル(メタ)アクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-n-ドデシル(メタ)アクリルアミド等のN-アルキル(メタ)アクリルアミド誘導体、エチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2-エチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート誘導体等を挙げることができる。

【0041】

(グラフト重合する方法)

本発明においては、グラフトポリマーの形成に原子移動ラジカル重合法を適用することを特徴としている。

以下に、原子移動ラジカル重合について概説する。

通常、ラジカル重合は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため、重合体の分子量などの制御は難しいとされるが、「リビングラジカル重合法」を用いれば、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い(M_w/M_n が

1. 1~1.5 程度) 重合体が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量が自由にコントロールできることが知られている。

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤とし、さらに遷移金属錯体を触媒として、ビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましいものである。

【0042】

この原子移動ラジカル重合法としては、具体的には、例えば Matyjaszewski ら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995 年、117 巻、5614 頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995 年、28 巻、7901 頁、サイエンス (Science) 1996 年、272 巻、866 頁、WO96/30421 号公報、WO97/18247 号公報、WO98/01480 号公報、WO98/40415 号公報、あるいは Sawamoto ら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995 年、28 巻、1721 頁、特開平 9-208616 号公報、特開平 8-41117 号公報などに記載のものが挙げられる。

また、上記のような有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤として用いる通常の原子移動ラジカル重合以外に、過酸化物のような一般的なフリーラジカル重合の開始剤と銅 (II) のような通常の原子移動ラジカル重合触媒の高酸化状態の錯体を組み合わせた「リバース原子移動ラジカル重合」も本発明で言う原子移動ラジカル重合に含まれる。

【0043】

(原子移動ラジカル重合触媒)

このような原子移動ラジカル重合には、触媒を用いることが必要であり、ここで用いられる触媒としては、遷移金属錯体が挙げられる。触媒に用い得る遷移金属錯体には、特に限定はなく、国際公開 97/18247 号に記載されているものが利用可能である。中でも好ましいものとして、0 価の銅、1 価の銅、2 価の銅、2 価のルテニウム、2 価の鉄又は 2 価のニッケルの錯体が挙げられる。

【0044】

なかでも、銅の錯体が好ましい。1 価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。また、2 価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2 価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2 価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2 価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体 ($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$) も、触媒として好適である。

【0045】

触媒として銅化合物を用いる場合、その配位子として、PCT/US96/17780 に記載されている配位子の利用が可能である。特に限定はされないが、アミン系配位子が良く、好ましくは、2、2'-ビピリジル及びその誘導体、1、10-フェナントロリン及びその誘導体、トリアルキルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミン等の脂肪族アミン等の配位子である。本発明においては、これらの内では、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミン等の脂肪族ポリアミンが好ましい。

上記のような配位子を用いる量は、通常の原子移動ラジカル重合の条件では、遷移金属の配位座の数と、配位子の配位する基の数から決定され、ほぼ等しくなるように設定されている。例えば、通常、2、2'-ビピリジル及びその誘導体を CuBr に対して加える

量はモル比で2倍であり、ペンタメチルジエチレントリアミンの場合はモル比で1倍である。

【0046】

本発明において配位子を添加して重合を開始する、及び／または、配位子を添加して触媒活性を制御する場合は、特に限定はされないが、金属原子が配位子に対して過剰になる方が好ましい。配位座と配位する基の比は好ましくは1.2倍以上であり、更に好ましくは1.4倍以上であり、特に好ましくは1.6倍以上であり、特別に好ましくは2倍以上である。

【0047】

(反応溶媒)

本発明においてグラフト重合反応は無溶媒、即ち溶媒を用いることなくモノマー単独で行なってもよく、また、各種の溶媒中に行ってもよい。重合反応に用い得る溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒、および水、等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0048】

溶媒を用いるグラフト重合反応は、一般的には、溶媒中にモノマーを添加し、必要に応じて触媒を添加した後、該溶媒中に開始剤を固定化してなる基板を浸漬し、所定時間反応させることにより、行なわれる。

また、無溶媒でのグラフト重合反応は、一般的には、室温下若しくは100℃までの加熱状態で行なわれる。

【0049】

〔(c) 親／疎水性パターンの親水性領域又は疎水性領域に物質を付与させる工程〕

形成された親水性領域又は疎水性領域に付着させる物質については特に制限はなく、所望の領域に対して吸着能を有する物質であれば適宜選択して用いることができる。また、吸着性を向上させるための表面処理を行うことで吸着能をもたせれば、付着させる物質の選択の範囲を拡げることができる。本発明のパターン形成方法によれば、吸着させる物質の物性を生かした種々のパターンを形成することができる。

例えば、親水性ポリマーの親水性基がスルホン酸塩やカルボン酸塩などの負の電荷を有する場合、正の電荷を有する物質を吸着させることができる。

このようなイオン性の相互作用を利用して物質を吸着させると、強固に吸着し、少ない物質で高い機能を発現しうるとともに、耐久性にも優れた、物質の吸着パターンが形成される。

さらに、グラフトポリマーが疎水性の場合には、疎水性の物質を付着させることができ、例えば、印刷で用いた疎水的なインクを付着させることができ、この場合、パターンに従って可視画像が形成される。

吸着させる物質としては、色材、種々の機能を有する微粒子、導電性材料などが挙げられる。このパターン形成方法の、より具体的な好ましい態様については以下に順次説明する。

【0050】

以下、物質の具体的な例を挙げれば、上記のようにして得られた親／疎水性パターンに可視画像形成可能な色材を付着させることで可視画像が形成される。ここで、親／疎水性パターンに吸着させる色材は、可視画像を形成しうる物質であれば、無機化合物でも、有機化合物であってもよい。なお、可視像を形成しうる物質とは、可視波長領域に吸収を有す

る物質を指し、具体的には、例えば、有色の染料或いは顔料、光非透過性の各種顔料、金属微粒子などが挙げられる。本発明においては、形成されるグラフトポリマーの分子量分布が狭く、均一なグラフトポリマーが形成されるために、特に、色材として染料を用いた場合、グラフトポリマー部分に均一の濃度で吸着され、形成された画像は、色調、濃度などの均一性に優れるため、この態様において本発明の効果が著しいといえる。

【0051】

(親水性ポリマーの極性基と色材との関係)

具体的には、親水性ポリマーの親水性基がスルホン酸塩やカルボン酸塩などの負の電荷を有する場合、正の電荷を有する分子、例えば、カチオン染料などを吸着させることで可視画像を形成することができる。

このような画像形成に用い得るカチオン性の色材としては、カチオン染料やカチオン性に帯電させた無機顔料、金属微粒子及び表面にカチオン性の表面層を形成してなる被覆顔料、被覆金属微粒子などが挙げられる。

ここで、用い得るカチオン染料としては、公知の染料を色調や画像濃度などの目的に応じて適宜選択して使用することができる。このようなカチオン染料は前記極性変換基である酸性基（スルホン酸基、カルボン酸基など）の機能により電氣的に画像記録層表面に引き寄せられ、表面のみならず内部へも浸透して最終的に酸性基と結合して画像が形成されるものと考えられる。この画像はイオン性の相互作用によるため、強固に吸着し、少ない染料で堅牢度の高い高濃度の画像が形成される。

【0052】

カチオン染料としては、発色団の末端にアルキルアミノ、アラルキルアミノ結合を有する染料、スルホン酸アルキルアミド結合などの酸アミド結合を有する染料、カチオンを形成し得る基を有するアゾ染料、メチン染料、チアゾール・アゾ染料などの複素環化合物などが挙げられる。カチオン染料の骨格としては、トリフェニルメタン、ジフェニルメタン、キサンテン、アクリジン、アジン、チアジン、チアゾール、オキサジン、アゾなどが挙げられ、このような染料は例えば、「新染料化学」細田 豊著、技報堂、(1957年)の第316頁～322頁に詳述されている。

【0053】

他の画像形成機構として、例えば、親水性ポリマーの親水性基がアンモニウム基などのカチオン性の電荷をもつ場合、負の電荷をもつ分子、例えば、酸性染料などを吸着して可視画像が形成される。

このような画像形成に用い得るアニオン性の色材としては、酸性染料やアニオン性に帯電させた無機顔料、金属微粒子及び表面にアニオン性の表面層を形成してなる被覆顔料、被覆金属微粒子などが挙げられる。

ここで、用い得る酸性染料としては、公知の染料を色調や画像濃度などの目的に応じて適宜選択して使用することができる。このような酸性染料としては、アゾ系、アントラキノ系、トリフェニルメタン系、キサンテン系、アジン、キノリンなどの染料が挙げられ、これらのいずれでも任意に用いることができる。具体的には、例えば、C. I. Acid Yellow 1、C. I. Acid Orange 33、C. I. Acid Red 80、C. I. Acid Violet 7、C. I. Acid Blue 93などが挙げられ、このような染料は例えば、「染料便覧」有機合成化学協会編、丸善、(1970年)の第392頁～471頁に詳述されている。

【0054】

可視画像の形成に用いられる色材は1種のみならず、必要に応じて複数種を併用することができる。また、所望の色調を得るため、予め複数の材料を混合して用いることもできる。

色材を親/疎水性領域に吸着させる方法としては、色材分子を溶解又は分散させた液を、先に述べた方法により(a)工程及び(b)工程を経て親/疎水性パターンが形成された基板表面に塗布する方法、及び、これらの溶液又は分散液中に親/疎水性パターンが形成された基板を浸漬する方法などが挙げられる。塗布、浸漬のいずれの場合にも、過剰量

の色材を供給し、所望の親／疎水性パターン領域との間に十分な付着がなされるために、溶液又は分散液とパターン形成材料表面との接触時間は、10秒から60分程度であることが好ましく、1分から20分程度であることがさらに好ましい。

色材は、パターン形成領域に吸着し得る最大量結合されることが、画像の鮮鋭度、色調及び耐久性の点で好ましい。また、吸着の効率からは、溶液、分散液の濃度は、少なくとも10～20重量%程度が好ましい。

本発明においては、色材の吸着能を有するグラフトポリマーの分子量が均一なため、色材を過剰量供給した場合でも、結果として、グラフトポリマー形成領域の全域にわたり、均一の条件で色材が吸着され、色材の偏在に起因する色調や濃度の不均一性が生じることなく、均一な色調、色濃度の優れた画質の画像が形成される。

【0055】

これら色材の使用量は、画像形成機構やその目的に応じて適宜選択することができるが、イオン性の吸着により導入される場合には、一般的な画像形成材料に用いる発色材料、有色材料の使用量に比較して、少量で、高濃度、高鮮鋭度の画像を形成することができる。

また、疎水性ポリマー含有層が支持体を兼ねる樹脂フィルムを用いて、無機顔料や金属顔料などの光非透過性の材料を吸着させた場合、或いは、光透過性の有色染料を吸着させた場合には、OHPや街頭における電飾のごとき光透過性のパターン形成材料、ディスプレイ材料をも容易に得ることができる。

【0056】

また、他の画像形成機構として、疎水性領域に、例えば、油性インクの如き疎水性の材料を付着させる方法が挙げられる。このような画像形成機構を用いる場合には、親水性グラフトポリマーが形成されていない疎水性領域表面のみに色材が吸着するため、単色の画像形成に適するパターン形成方法となる。

【0057】

(平版印刷版への応用)

本発明のパターン形成方法を用いて得られた親／疎水性パターンを平版印刷版として用いることもできる。例えば、親水性グラフトポリマーをパターン状に形成させた親／疎水性パターンの場合、版面に湿し水と油性インクとを供給することで、湿し水は形成された親水性パターン領域に吸着して非画像部を形成し、疎水性パターン領域表面は疎水性の油性インク受容領域となり、画像部を形成する。親水性パターン領域はグラフト親水性ポリマーが直接支持体と結合しており、また、グラフトの分子量が均一であり、親水性領域には水分が均一、且つ、安定に吸着するため、非画像部に汚れの生じない、優れた画質の画像を形成することができる。また、画像部は疎水性支持体、或いは、そこに残存する疎水性の開始剤が存在する領域により構成されるため、親水性領域の耐久性とあいまって印刷版としての耐刷性に優れる。

なお、平版印刷版に用いられる支持体としては、上述の可視画像形成で基板として用いたものと同様のものを用いることができるが、特に平版印刷版に用いる場合には、寸度安定性の観点から、PETなどのポリエステルフィルムや、アルミニウム板表面に疎水性ポリマー層（疎水性樹脂層）を形成したものが好適に用いられる。

【0058】

本発明のパターン形成方法に色材を適用することにより、任意の基材表面に比較的簡易な処理で、鮮鋭な画像を形成することが可能であり、さらには、形成された画像の耐久性が良好であるため、多様な目的に好適に使用するという利点を有することから、目的に応じた種々の画像が容易に形成でき、また、大面積での画像形成も容易なため、ディスプレイなどに好適に適用しうるなど、広い用途が期待される。

【0059】

次に、(c)工程において吸着させる物質として、微粒子を選択した場合について説明する。

(微粒子)

本発明に係る微粒子としては、本発明に係るグラフトポリマーに吸着しうる微粒子であればよいが、既述のごとく、当該グラフトポリマーの好適な態様は、極性基を有するものであることから、該極性基と相互作用を形成し結合しうる物性を有する微粒子であることが好ましい。用いられる微粒子としては、形成される機能性表面の目的に応じて適宜選択すればよい。

【0060】

また、微粒子の粒径も目的に応じて選択することができる。微粒子の粒径としては、目的に応じて異なるが、一般的には0.1 nm～1 μmの範囲であることが好ましく、1 nm～300 nmの範囲であることがさらに好ましく、5 nm～100 nmの範囲であることが特に好ましい。

本発明の好ましい態様においては、微粒子はイオンの吸着するため、微粒子の表面電荷、イオン性基の数により、粒径や吸着量が制限されることはない。

【0061】

なお、本発明において、グラフトポリマーに対する微粒子の吸着状態としては、例えば、極性基としてイオン性基を挙げて説明するに、グラフトポリマーが有するイオン性基の存在状態に応じて、規則正しくほぼ単層状態に配置されたり、長いグラフトポリマーのそれぞれのイオン性基にナノスケールの微粒子が一つずつ吸着し、結果として多層状態に配列されたりしている。

【0062】

次に、本発明に係る微粒子として適用しうる機能性の微粒子について、具体例を挙げて説明する。

【0063】

1. 光学材料用微粒子

本発明のパターン形成方法を光学材料の作製に適用する場合には、機能性微粒子として、樹脂微粒子、及び、金属酸化物微粒子から選択される少なくとも1種の微粒子を用いることが好ましい。

【0064】

樹脂微粒子としては、コアと呼ばれる微粒子の中心部分が有機ポリマーであり、金属酸化物微粒子としては、シリカ(SiO₂)、酸化チタン(TiO₂)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化錫(SnO₂)などが好適なものとして挙げられる。また、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、クレー、タルク等のいわゆる透明顔料、白色顔料と呼ばれる顔料微粒子なども以下に述べる好ましい形状を有するものであれば使用することができる。

【0065】

樹脂微粒子としては、耐久性の観点から硬度の高いものが好ましく、具体的には例えば、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの樹脂からなる球状微粒子が挙げられ、なかでも、架橋樹脂微粒子が好ましい。この用途においては、微粒子の粒径は、10 nm～900 nmの範囲であることが好ましく、とくに可視光の波長範囲100 nm～700 nmの範囲であることがさらに好ましい。本態様においては、グラフトポリマーとイオンの結合する粒子は規則正しくほぼ単層状態に配置される。

【0066】

また、本発明の物質付着パターン形成方法を、光学機器に用いられるカラーフィルター、シャープカットフィルター、非線形光学材料などの作製に適用する場合に用いられる機能性微粒子としては、CdS、CdSe等の半導体又は金等の金属からなる微粒子が挙げられる。この場合、基板としてシリカガラス又はアルミナガラスを用いることで、カラーフィルターなどに好適に用いられるのみならず、3次の光非線形感受率が大いことが確認されてから、光スイッチ、光メモリ用材料などの非線形光学材料として期待される。ここで用いられる微粒子としては、具体的には、金、白金、銀、パラジウム等の貴金属又はその合金等が挙げられ、安定性の観点から、金、白金等のアルカリによって急激に溶解す

ることのない物質等が好適に挙げられる。

【0067】

本発明の物質付着パターン形成方法を、上記非線形光学材料の作製に適用する場合について詳述すれば、この場合に用いられる好適な金属（化合物）の超微粒子としては、具体的には、例えば、金（Au）、銀（Ag）、銅（Cu）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、オスmium（Os）、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、ルテニウム（Ru）などの単体と、これらを1種以上含有するその合金であって、10～1000オングストロームの平均粒子径を有する超微粒子が挙げられる。なお、この粒子径は1次粒子、2次粒子のいずれであってもよいが、可視光を散乱させないものが好ましい。なかでも、トルエン等の溶剤中に独立分散した粒径10nm以下の、Au、Pt、Pd、Rh、Agから選ばれた貴金属微粒子、あるいはTi、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd、Y、W、Sn、Ge、In、Gaから選ばれた金属微粒子が好適に挙げられる。

【0068】

これらの超微粒子を用いて、通常の方法、即ち、ゾルゲル法、含浸法、スパッタ法、イオン注入法、あるいは溶融析出法などにより非線形光学材料を作製する場合、微粒子が非常に凝集しやすいため、複合物中の微粒子濃度を増加させることが困難となったり、生産性が低下する、などの問題が生じていた。特に、微粒子の濃度が低く、物理特性に微粒子の寄与する割合が小さいものは、用途が限定され、3次の非線形光学効果を利用した画像メモリ、光集積回路などには不向きであった。本発明によれば、微粒子は基板表面のイオン性基に直接イオンの結合し、該イオン性基はグラフトにより高密度で存在するため、微粒子濃度を容易に増加させることができることから、光学材料中においても、このような非線形光学材料用途に特に好適であるといえる。

【0069】

2. 有機発光素子用微粒子

本発明の物質付着パターン材料に微粒子を吸着させて有機発光素子の作製に適用する場合には、機能性微粒子として、ホットキャリアーによる励起によって発光する有機色素分子が凝集した微粒子を用い、電極を有する基材表面に該微粒子を含む層を形成することで、有機発光素子を形成することができる。ここで用いられる有機色素としては、以下の示す有機色素が挙げられるが、もちろんそれらに限定されるものではなく、使用目的等を考慮して適宜選択される。

【0070】

ー有機色素ー

p-ビス[2-(5-フェニルオキサゾール)]ベンゼン（POPOP）等の青色発光のオキサゾール系色素；クマリン2、クマリン6、クマリン7、クマリン24、クマリン30、クマリン102、クマリン540等の緑色発光のクマリン系色素；ローダミン6G、ローダミンB、ローダミン101、ローダミン110、ローダミン590、ローダミン640等の赤色発光のローダミン系（赤色）色素；及びオキサジン1、オキサジン4、オキサジン9、オキサジン118等の近赤外領域の発光が得られ、特に光通信に適合した光機能素子に好適なオキサジン系色素などが挙げられる。

【0071】

さらに、フタロシアニン、ヨウ化シアニン化合物等のシアニン系色素等をも挙げられる。なお、これらの色素を選択する際に、アクリル樹脂等の高分子に溶解しやすいものを選択することが薄膜形成の目的上好ましい。そのような色素としては、POPOP、クマリン2、クマリン6、クマリン30、ローダミン6G、ローダミンB、ローダミン101等が挙げられる。

【0072】

また、有機エレクトロ・ルミネッセンス（EL）膜に使われる有機分子、例えば8-ヒドロキシキノリンアルミニウム（AlQ₃）、1,4-ビス（2,2-ジフェニルビニル）ジフェニル、ポリパラフェニレンビニレン（PPV）誘導体、ジスチルアリレーン誘導体

、スチリルビフェニル誘導体、フェナントロリン誘導体等、あるいは該有機分子に添加物を加えた媒体などにより形成された微粒子であってもよい。

【0073】

3. その他の微粒子

上記した微粒子以外に、本発明に係る微粒子として有用なものとしては、下記のものも含まれる。

即ち、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化コバルト、酸化クロム、酸化錫、酸化アンチモン等の金属酸化物微粒子、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化チタン、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化錫のような無機化合物、又はアルミニウム、錫、亜鉛のような金属から作られる超微粉末などが挙げられる。

【0074】

以上、本発明に係る微粒子について、具体例1～4を挙げて説明したが、本発明はこれらに制限されるものではなく、機能性微粒子が有する物性を生かした機能性表面を有する微粒子吸着パターンを、目的に応じて種々構成することができることは言うまでもない。

【0075】

—微粒子表面の物性—

上記した各微粒子は、例えば、シリカ微粒子のように、それ自体荷電を有するものであれば、それと反対の電荷を有する極性基を持つグラフトポリマーのパターンを支持体表面に導入すればよい。

また、金微粒子のように、それ自体荷電を持たない微粒子の場合は、荷電を有する粒子表面修飾剤を用いることで荷電を有する微粒子を作製し、それをグラフトポリマーのパターンに吸着させることもできる。後者によれば微粒子の選択の幅を広げることができる。

また、ここでグラフトポリマーと微粒子との相互作用としては、疎水性相互作用も挙げられる。

【0076】

これらの微粒子は、支持体表面に存在するイオン性基に吸着し得る最大量、結合されることが耐久性の点で好ましい。また、機能性表面における機能性発現の効率からは、微粒子を分散させる分散液における分散濃度は、10～20質量%程度が好ましい。

【0077】

前記微粒子をグラフトポリマーに吸着させ、微粒子吸着パターンを設ける方法としては、(1) グラフトポリマーが画像様に生成された基板に表面上に荷電を有する微粒子の分散液を塗布する方法、及び、(2) 微粒子の分散液中にグラフトポリマーが画像様に生成された基板を浸漬する方法、などが挙げられる。塗布、浸漬のいずれの場合にも、過剰量の荷電微粒子を供給し、イオン性基との間に十分なイオン結合による導入がなされるために、分散液と表面にイオン性基を有する基板との接触時間は、10秒から180分程度であることが好ましく、1分から100分程度であることがさらに好ましい。

【0078】

(グラフトポリマーへの微粒子の吸着)

微粒子が吸着する具体的な態様を挙げれば、例えば、極性基として、正の電荷を有するアンモニウム基の如きイオン性モノマーを用いて、基板表面にアンモニウム基を有するグラフトポリマーを画像様に生成させ、その後、シリカ微粒子分散液にこの基板を所定時間浸漬しパターン状に吸着させた後、余分な分散液を水により洗浄、さらに、綿などで軽く擦り、所望の以外の部分に付着している粒子を完全に除去することで、シリカ微粒子がパターン状に吸着してなる微粒子吸着パターン層が形成される。

【0079】

このようにして、基板上にグラフトポリマーを画像様に導入し、そこに前記微粒子を吸着させて所望の機能を有する微粒子吸着パターンを設けることができる。微粒子吸着パターンの膜厚は目的により選択できるが、一般的には0.001 μ m～10 μ mの範囲が好ましく、0.005 μ m～5 μ mの範囲がさらに好ましく、0.01 μ m～1 μ mの範囲が最も好ましい。膜厚が薄すぎると耐キズ性が低下する傾向があり、厚すぎる場合には密

着性が低下する傾向にある。

【0080】

〔微粒子吸着パターン材料〕

本発明に係る物質吸着パターン材料は、基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成し、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成させた後、該グラフトポリマーに微粒子を吸着させてなることを特徴するものであり、上述したパターン形成方法により得ることができる。

【0081】

次に、(c) 工程において吸着させる物質として導電性の物質が選択された場合について説明する。

本工程においては、上記で得られたグラフトポリマーに導電性材料を吸着させることで導電性パターンを形成する。

なお、本工程における導電性材料の吸着方法としては、(A) 画像様に生成させたグラフトポリマー上に導電性微粒子を吸着させる方法と、(B) 画像様に生成させたグラフトポリマー上に導電性ポリマー層を形成する方法と、が挙げられ、用途に応じて適宜選択して用いることができる。

以下、これらの導電性材料の吸着方法について詳細に説明する。

【0082】

(A) 画像様に生成させたグラフトポリマー上に導電性微粒子を吸着させる方法

本発明における導電性材料の吸着方法 (A) は、以下に説明する導電性微粒子を、グラフトポリマー中の官能基に、その極性に応じて、イオンの吸着させる方法である。ここで吸着させた分子は単分子膜に近い状態で強固に固定されるため少量でも十分な導電性を有し、微細な回路にも適用し得るという利点を有する。

【0083】

ー導電性微粒子ー

この方法に適用し得る導電性微粒子としては、導電性を有するものであれば特に制限はなく、公知の導電性材料からなる微粒子を任意に選択して用いることができる。具体的には、例えば、導電性樹脂微粒子、導電性若しくは半導体の金属微粒子、金属酸化物微粒子、及び、金属化合物微粒子から選択される少なくとも1種の微粒子を用いることが好ましい。

【0084】

導電性金属微粒子又は金属酸化物微粒子としては、比抵抗値が $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の導電性金属化合物粉末であれば幅広く用いることができる。具体的には、例えば、銀 (Ag)、金 (Au)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、アルミニウム (Al)、錫 (Sn)、鉛 (Pb)、亜鉛 (Zn)、鉄 (Fe)、白金 (Pt)、イリジウム (Ir)、オスmium (Os)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru)、タングステン (W)、モリブデン (Mo) などの単体、及びその合金の他、酸化錫 (SnO_2)、酸化インジウム (In_2O_3)、ITO (Indium Tin Oxide)、酸化ルテニウム (RuO_2)、などを用いることができる。

【0085】

また、半導体としての特性を有する金属酸化物、金属化合物微粒子を用いてもよい。例えば、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 CdO 、 TiO_2 、 CdIn_2O_4 、 Cd_2SnO_2 、 Zn_2SnO_4 、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ などの酸化物半導体微粒子、及びこれらに適合する不純物をドーパントさせた材料を用いた微粒子、さらには、 MgInO 、 CaGaO などのスピネル形化合物微粒子、 TiN 、 ZrN 、 HfN などの導電性窒化物微粒子、 LaB などの導電性ホウ化物微粒子などが挙げられる。

上述したような導電性微粒子は、単独で又は2種以上の混合物として用いることができる。

【0086】

ー親水性化合物結合タイプの親水性基の極性と導電性微粒子との関係ー

本発明において生成させるグラフトポリマーが、カルボキシル基、スルホン酸基、若しくはホスホン酸基などの如きアニオン性を有する場合は、パターン部分が選択的に負の電荷を有するようになり、ここに正の電荷を有する（カチオン性の）導電性微粒子を吸着させることで導電性の領域（配線）が形成される。

【0087】

このようなカチオン性の導電性微粒子としては、正電荷を有する金属（酸化物）微粒子などが挙げられる。表面に高密度で正荷電を有する微粒子は、例えば、米澤徹らの方法、即ち、T. Yonezawa, Chemistry Letters., 1999 page 1061, T. Yonezawa, Langumuir 2000, vol 16, 5218、及び、米澤徹, Polymer preprints, Japan vol. 49, 2911 (2000) に記載された方法にて作製することができる。米澤らは金属-硫黄結合を利用し、正荷電を有する官能基で高密度に化学修飾された金属粒子表面が形成できることを示している。

【0088】

一方、生成させたグラフトポリマーが、特開平10-296895号公報に記載のアンモニウム基などの如きカチオン性基を有する場合は、パターン部分が選択的に正の電荷を有するようになり、ここに負の電荷を有する導電性微粒子を吸着させることで導電性の領域（配線）が形成される。負に帯電した金属粒子としてはクエン酸還元で得られた金若しくは銀粒子を挙げることができる。

【0089】

本発明に用いられる導電性微粒子の粒径は、0.1 nmから1000 nmの範囲であることが好ましく、1 nmから100 nmの範囲であることがさらに好ましい。粒径が0.1 nmよりも小さくなると、微粒子同士の表面が連続的に接触してもたらされる導電性が低下する傾向がある。また、1000 nmよりも大きくなると、親水性表面と粒子との密着性が低下し、導電性領域の強度が劣化する傾向がある。

【0090】

上記のごとき微粒子は、グラフトポリマーが有する親水性基に吸着し得る最大量結合されることが耐久性の点で好ましい。また、導電性確保の観点からは、分散液の分散濃度は、0.001～20質量%程度が好ましい。

【0091】

導電性微粒子を親水性基に吸着させる方法としては、表面上に荷電を有する導電性微粒子を溶解又は分散させた液を、グラフトポリマーを画像様に生成させた基板表面に塗布する方法、及び、これらの溶液又は分散液中に、グラフトポリマーを画像様に生成させた基板を浸漬する方法などが挙げられる。塗布、浸漬のいずれの場合にも、過剰量の導電性微粒子を供給し、親水性基との間に十分なイオン結合による導入がなされるために、溶液又は分散液とパターン形成材料表面との接触時間は、10秒から24時間程度であることが好ましく、1分から180分程度であることがさらに好ましい。

【0092】

導電性微粒子は1種のみならず、必要に応じて複数種を併用することができる。また、所望の導電性を得るため、予め複数の材料を混合して用いることもできる。

【0093】

(B) 画像様に生成させたグラフトポリマー上に導電性ポリマー層を形成する方法

本発明における導電性材料の吸着方法(B)は、以下に説明する導電性ポリマーの前駆体である導電性モノマーを、グラフトポリマー中の官能基にイオンの吸着させ、そのまま重合反応を生起させ、高分子層（導電性ポリマー層）を形成する方法である。このようにして得られた導電性ポリマー層は、強固で耐久性に優れ、モノマーの供給速度などの条件を調整することで非常に薄い膜も形成することができ、さらに薄膜であっても均質で、かつ、膜厚が均一であるという利点を有する。

この方法に適用し得る導電性ポリマーとしては、 $10^{-6} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、好ましくは、 $10^{-1} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上の導電性を有する高分子化合物であれば、いずれのものも使用する

ことができる。具体的には、例えば、置換及び非置換の導電性ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチオフエン、ポリフラン、ポリピロール、ポリセレンフェン、ポリイソチアナフテン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアセチレン、ポリピリジルビニレン、ポリアジン等が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく、また、目的に応じて2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、所望の導電性を達成できる範囲であれば、導電性を有しない他のポリマーとの混合物として用いることもできるし、これらのモノマーと導電性を有しない他のモノマーとのコポリマーなども用いることができる。

【0094】

上記ような導電性ポリマーを用いて、導電性ポリマー層を形成する方法には特に制限はないが、均一な薄膜を形成し得るという観点からは、以下に述べるような、導電性を有するモノマーを用いる方法が好ましい。

まず、前記グラフトポリマーが生成された基板を、過硫酸カリウムや、硫酸鉄(III)などの重合触媒や重合開始能を有する化合物を含有する溶液に浸漬し、この液を攪拌しながら導電性ポリマーを形成し得るモノマー、例えば、3, 4-エチレンジオキシチオフエンなどを徐々に滴下する。このようにすると、グラフトポリマー中の官能基と導電性ポリマーを形成し得るモノマーとが相互作用により強固に吸着すると共に、モノマー同士の重合反応が進行し、基板上のグラフトポリマー上に導電性ポリマーの極めて薄い膜が形成され、これが導電性ポリマー層となる。

【0095】

基板表面における重合反応を利用すれば、例えば、PETの如き樹脂などの基板表面に直接導電性ポリマーの薄膜を形成することもできるが、基板との相互作用を形成し得ない導電性ポリマー膜は容易に剥離してしまい、実用上問題のないレベルの膜強度を有する薄膜を形成することはできない。

【0096】

本発明においては、導電性モノマー自体がグラフトポリマー中の官能基と静電的に、或いは、極性的に相互作用を形成することで強固に吸着するため、それらが重合して形成されたポリマー膜は、親水性表面との間に強固な相互作用を形成しているため、薄膜であっても、擦りや引っ掻きに対しても十分な強度を有するものとなる。

さらに、グラフトポリマーと親水性の官能基とが、陽イオンと陰イオンの関係で吸着するような素材を選択することで、親水性の官能基が導電性ポリマーのカウンターアニオンとして吸着することになり、一種のドーパ剤として機能するため、導電性パターン材料の導電性を一層向上させることができるという効果を得ることもできる。具体的には、例えば、親水性基としてスチレンスルホン酸を、導電性ポリマーの素材としてチオフエンを選択すると、両者の相互作用により、親水性表面と導電性ポリマー層との界面にはカウンターアニオンとしてスルホン酸基(スルホ基)を有するポリチオフエンが存在し、これが導電性ポリマーのドーパ剤として機能することになる。

【0097】

グラフトポリマー上に形成された導電性ポリマー層の膜厚には特に制限はないが、0.01 μm ~ 10 μm の範囲であることが好ましく、0.1 μm ~ 5 μm の範囲であることがより好ましい。導電性ポリマー層の膜厚がこの範囲内であれば、十分な導電性と透明性とを達成することができる。0.01 μm 以下であると導電性が不十分となる懸念があるため好ましくない。

【0098】

以上述べた本発明の物質付着パターン形成方法により得られた導電性パターンは、強度と耐久性に優れ、ナノスケールの導電性領域を容易に形成することができるため、マイクロマシンや超LSIなどの回路形成を含む広い用途が期待される。

さらに、支持体にPETなどの透明フィルムを使用した場合には、パターン形成された透明導電性フィルムとして使用することができる。このような透明導電性フィルムの用途としては、ディスプレイ用透明電極、調光デバイス、太陽電池、タッチパネル、その他の

透明導電膜が挙げられるが、CRTやプラズマディスプレイにつける電磁波シールドフィルターとして特に有用である。このような電磁波シールドフィルターは高い導電性と透明性とを必要とするため、導電性材料を格子状に設けることが好ましい。このような格子線幅は、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ 、開口部は $50 \sim 600 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。この格子は必ずしも規則正しく、直線で構成されていなくてもよく、曲線状で構成されていてもよい。

本発明においては、このような任意の導電性パターンを容易に形成しうるため、目的に応じた種々の設定が可能である。

【0099】

[導電性パターン材料]

本発明の物質付着パターン材料に導電性材料を適用することで、基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成し、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成させた後、該グラフトポリマーに微粒子を吸着させてなることを特徴するものであり、上述したパターン形成方法により得ることができる。

【実施例】

【0100】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

[実施例1]

(シリコン基板上への開始剤の固定)

シランカップリング剤：(5-トリクロロシリルペンチル)-2-ブロモ-2-メチルプロピオネートは下記文献記載の方法にて合成した(C. J. Hawker et al., *Macromolecules* 1999, 32, 1424)。

基板として用いたシリコン板はピランハ液($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1$)に終夜浸漬し、イオン交換水で十分洗浄し、水中に保存した。アルゴン気流下、水中から取り出したシリコンウエファーを窒素で表面の水分がなくなるまで乾燥させたのち、アルゴン気流下、シランカップリング剤の1%脱水トルエン溶液に終夜浸漬した。そのあと、シリコン板を取り出し、トルエン、メタノールで洗浄し、表面に開始剤である末端シランカップリング剤を固定化させたシリコン基板を得た。

【0101】

(親/疎水性パターンの形成)

上記の方法で合成した開始剤(末端シランカップリング剤)を固定化させたシランカップリング修飾シリコン基板を石英板に形成されたマスクパターン($25 \mu\text{m}$ ライン $100 \mu\text{m}$ スペースの格子状に露光できる石英マスク、エスケーエレクトロニクス社製)に密着させ、UV露光機(ウシオ電機社製、UV照射装置、UVL-4001-N、高圧水銀灯)を用いて20分間照射した。その結果、露光領域の開始剤が失活した。

【0102】

(グラフトポリマーの合成)

イオン交換水は、Milli-Q Labo (MILLIPORE社製)を用い精製したものを使用した($18\text{M}\Omega$)。1リットルのセパラブルフラスコにイオン交換水55.2gをいれ、次に水酸化ナトリウム16g(0.40mol)を加え溶解させた。つぎにこの溶液に氷浴下、アクリル酸28.8g(0.40mol)を徐々に滴下し、pH7に調製した。この溶液にAr気流下、塩化銅(I)0.891g(9.0mmol)、2,2'-ビピリジル3.12g(20.0mmol)を加え、均一となるまで攪拌した。

【0103】

次に上記の方法で露光したシリコンウエハを溶液に浸し、一晚攪拌した。反応停止後、水で洗浄し、親水性パターンが形成された基板Aを得た。このパターンの高さをAFM(ナノピクス1000、セイコーインスツルメンツ(株))にて確認した。その結果、均一な厚みのパターンが形成されていることが判明した。

図1は、AFMにて測定したシリコン基板の高さ方向の断面の厚みを示すグラフである。このグラフより、約60nmの高さの親水性グラフトパターンが形成れていることがわ

かる。

【0104】

(可視画像形成)

次に、この親水性パターン形成された支持体(基板A)をメチレンブルー(和光純薬製) 0.1重量%の水溶液に10分浸漬した後、蒸留水で洗浄したところ、未露光部に選択的にメチレンブルーが付着して、青色の鮮明なパターン画像が得られた。目視により、濃度、色調のいずれも均一なパターン画像であることが確認された。

【0105】

[実施例2]

実施例1において、グラフトポリマーの合成時に用いたアクリル酸溶液に代えて、2-(メタクリロイルオキシ)エチルジメチルエチルアンモニウム30gと水50gの混合溶液を用いた以外は実施例1と同様にして、カチオン性ポリマーグラフトパターンが形成された基板Bを得た。

(可視画像形成)

次に、このカチオン性グラフトパターン形成された基板Bを、アニオン性染料であるアリザリンレッドS(同仁化学製)を用いて、実施例1と同様にして染色を行った。その結果、パターン形成領域に選択的にアリザリンレッドSが付着して鮮明な赤色のパターンが得られた。目視により、濃度、色調のいずれも均一なパターン画像であることが確認された。

このことから、カチオン性グラフトポリマーとアニオン性染料との組み合わせによっても鮮鋭な画像が形成されることがわかった。

【0106】

[実施例3]

(平版印刷版への応用)

(PET基板への開始剤の固定)

膜厚188 μ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(A4100、東洋紡(株)製)を用い、グロー処理として平版マグネトロンスパッタリング装置(CFS-10-EP70、芝浦エレテック製)を使用し、下記条件で酸素グロー処理を行った。

初期真空: 9×10^6 torr

酸素圧力: 6.8×10^3 torr

RFグロー: 1.5 kw

処理時間: 60 sec

【0107】

このグロー処理したPET基板を実施例1と同様に、シランカップリング剤: (5-トリクロロシリルペンチル)-2-ブロモ-2-メチルプロピオネートの1%脱水トルエン溶液に終夜浸漬した。そのあとPET基板を取り出し、トルエン、メタノールで洗浄した。

【0108】

(親/疎水性パターンの形成)

開始剤が表面に結合、固定化されたPET基板を、実施例1と同様にして画像様にエネルギーを付与した後、グラフト重合を行なって、画像様の親/疎水性パターンが形成された基板Cを得た。

次に、上記親/疎水性パターンが形成された支持体(基板C)をそのまま印刷版としてリスロン印刷機に装着し、湿し水としてIF201(2.5%)、IF202(0.75%) [富士写真フィルム(株)製]、インクとしてGEOS-G墨 [大日本インキ化学工業(株)製] を供給して、通常通り印刷を行った。

【0109】

得られた印刷物の画像部が良好に形成されているかどうか、および非画像部に汚れが生じていないかを観察したところ、画像部のヌケや非画像部の汚れのない良好な画質の印刷

物が得られた。

その後、1万枚の印刷を継続したが、1万枚の印刷が終了した時点でも、画像部のかすれや非画像部の汚れの発生もなく、良好な印刷物が得られ、本発明のパターン形成方法で得られた親／疎水性パターンをそのまま平版印刷版として用いた場合、印刷物の画質、耐刷性ともに良好であることがわかった。

【0110】

〔比較例1〕

（親／疎水性パターンの形成）

ポリエステル樹脂（バイロン200、東洋紡（株）製）をトルエン・テトラヒドロフランの1：4の混合溶媒に濃度が15wt%となるように溶解し、ガラス基板の上にスピナーを用いて1000回転で塗布した。115℃で1分間乾燥し、厚さ約2 μ のポリエステル樹脂層を形成した。次に、アクリル酸10gにベンゾフェノン1gを溶解した溶液を前記のポリエステル樹脂層に薄くコートし、実施例1で使用した石英板に形成されたマスクパターン（25 μ mライン100 μ mスペースの格子状に露光できる石英マスク、エスケーエレクトロニクス社製）をその上にかぶせた。このパターン形成原板をUV露光機（ウシオ電機社製、UV照射装置、UVL-4001-N、高圧水銀灯）を用いて5分間照射した。露光の後マスクフィルムをはがし、露光した板を50～70℃の温水で3時間洗浄して比較例1のパターン形成材料（基板R）を得た。

得られたパターン形成材料Rのアクリル酸グラフトポリマーのパターン形状を実施例1と同様にAFMを用いて確認したところ、高さ約30nmから100nmまでの範囲でばらついていることが判明した。

【0111】

（可視画像形成）

次に、この親水性パターン形成された材料Rを実施例1と同様にメチレンブルーで染色して可視画像を形成した。この画像を目視で評価したところ、パターンに従った画像が形成され、パターン以外の領域に染料の付着は見られなかった。しかしながら、パターンには若干のムラが見られた。その後、マクベス濃度計で5cm平方の範囲で4カ所の濃度を測定し、濃度のバラツキを観察したところ、実施例1では0.5から0.7の範囲であったのに対して比較例1では0.3から1.0の濃度の大きなバラツキが見られた。

このことから、本発明に係る原子移動ラジカル重合法を用いて形成されたパターンは、従来からの光重合法を用いて形成されたパターンに比較し、物質付着の均一性において改良が著しいことがわかる。

【0112】

〔実施例4〕

（親／疎水性パターンの形成）

前記実施例1において、シランカップリング剤として親水性カップリング剤である2-（4-クロロスルフォニルフェニル）エチルトリメトキシシランを使用した以外は実施例1と同様の方法にてシリコン基板を作成し、パターン露光した。ここでのパターン露光は10 μ mライン200 μ mスペースの格子状に露光できる石英マスク（FUJINO.1エスケーエレクトロニクス社製）を使用した。次に、この露光した基板を1リットルのセパラブルフラスコにいれ、その中に、メチルメタクリル酸100g、トルエン100g、第一塩化銅0.891g、2,2'-ビピリジル 3.12gからなる溶液を入れ、アルゴン気流下、90℃で8時間攪拌した。そののち、基板を取り出し、アセトン、ジメチルホルムアミドをもちいて洗浄をおこなうことにより疎水的なグラフトがパターン化された実施例3の基板Sを得た。

【0113】

（可視画像形成）

上記で作成した基板Sを蒸留水に1分間浸漬したところ、疎水的なグラフトパターン以外のところに水が吸着した。基板表面に実施例2で使用した疎水的なインク（GEOS墨、大日本インキ製）を、ゴムローラーを用いて塗布した。その結果、疎水的なグラフトパ

ターン部分だけにインクが付着し、鮮明な黒色のパターンが得られた。

このように、疎水性グラフトパターンを用いた場合でも、親水性パターンと同様に鮮明な画像が形成されることがわかった。

【0114】

〔実施例5〕

(微粒子吸着パターンの形成)

前記実施例1で得た、親水性パターンが形成された基板Aを用いて、微粒子吸着パターンを形成した。

(アクリル酸のグラフトポリマーパターンへの TiO_2 微粒子の吸着)

実施例1と同様にして得たアクリル酸のグラフトポリマーパターンを有する基板Aを、正荷電を有する TiO_2 微粒子水分散液(1.5質量%、シーアイ化成(社)製)に1時間浸漬したのち取り出し、良く水洗を行った後、水中で布(BEMCOT、旭化成工業社製)を用いて手で往復30回擦った。その後乾燥し、実施例4の微粒子吸着パターン材料を得た。

【0115】

<評価>

得られた微粒子吸着パターン材料を、走査型電子顕微鏡(JEOL S800)にて5万倍で観察したところ TiO_2 微粒子が積層されたパターンであることが判明した。また、グラフト以外の部分には殆ど微粒子は付着しておらず、ディスクリミネーションに優れたパターンであることが判明した。

さらに、このサンプルを再度、水中で布で50回洗浄したのち、電子顕微鏡観察を行ったが、初めと同様の鮮明なパターンであり、擦り操作によってはパターン形状は変わらず、強度の強いパターンであることが判明した。

また、 TiO_2 微粒子のゼータ電位を、Malvern Instruments社製のzetasisizer 2000を用いて測定したところ+42mVであり、正電荷であることが確かめられた。

【0116】

〔実施例6〕

実施例5において、アクリル酸のグラフトポリマーパターンに吸着させた微粒子を、 Al_2O_3 微粒子(シーアイ化成(社)製)に代えた以外は、実施例5と同様にして、実施例6の微粒子吸着パターン材料を得た。

得られた微粒子吸着パターン材料について、実施例5と同様に、走査型電子顕微鏡により観察したところ鮮明なパターンが観察された。また、実施例5と同様の繰り返し擦る操作を行った場合でもパターンの形状は変わらなかった。

さらに、 Al_2O_3 微粒子のゼータ電位は+77mVであり、正電荷であることが確かめられた。

【0117】

〔比較例2〕

比較例1と同様にして得られたパターン形成材料(基板R)を使用して、実施例4と同様にしてアクリル酸グラフトポリマーパターンに TiO_2 粒子を吸着させた。得られた微粒子吸着パターン材料を電子顕微鏡で観察したところ TiO_2 粒子が吸着されたパターンであることが判明した。またグラフト以外の部分にはほとんど微粒子が吸着せず、ディスクリのよいパターンであることが判明した。しかし、目視で5cm平方の広い面積を観察したところ、パターンにはムラが見られた。また、実施例1と同様にマクベス濃度計で濃度のバラツキを観察したところ(4カ所観察)実施例4では0.2から0.3の範囲であったのに対して、比較例2では0.1から0.4の濃度のバラツキが見られた。

【0118】

〔実施例7〕

実施例4で得られた疎水的なグラフトパターンを有する基板Sを用いて微粒子吸着パターンを形成した。

実施例 4 と同様にして得た基板 S を蒸留水に 1 分間浸漬したところ、疎水的なグラフトパターン以外のところに水が吸着した。つぎに、これに表面疎水化処理シリカ微粒子（粒径 3 ミクロン、日本シリカ工業（株）製）をゴムローラーを用いて基板にこすりつけた。その結果、疎水的なグラフトパターン部分だけにシリカ微粒子が付着したパターンが得られた。

【0119】

以上のように、実施例 5 乃至 7 に示されるように、本発明の微粒子吸着パターン形成方法によれば、擦りなどの機械的な操作によっても剥がれることがない強固で均質な微粒子吸着パターンを、基板上の所望の領域のみに簡便な操作で形成できることが判る。

【0120】

〔実施例 8〕

（導電性パターンの形成）

前記実施例 1 で得た、親水性パターンが形成された基板 A を用いて、導電性パターンを形成した。

【0121】

（導電性粒子分散液の調製）

過塩素酸銀のエタノール溶液（5 mM）50 ml にビス（1，1-トリメチルアンモニウムデカノイルアミノエチル）ジスルフィド 3 g を加え、激しく攪拌しながら水素化ホウ素ナトリウム溶液（0.4 M）30 ml をゆっくり滴下してイオンを還元し、4 級アンモニウムで被覆された銀粒子の分散液を得た。この銀粒子のサイズを電子顕微鏡で測定したところ、平均粒径は 5 nm であった。

【0122】

（導電性粒子の吸着）

次に、上記で得られた正電荷を有する Ag 粒子分散液中に、実施例 1 と同様にして得られたアクリル酸グラフトポリマーがパターン状に形成された基板 A を浸漬し、その後、流水で表面を十分に洗浄して余分な微粒子分散液を除去し、実施例 8 の導電性パターン形成材料 1 を得た。

【0123】

<評価>

1. パターンの均一性評価

導電微粒子を吸着させた導電性パターン形成材料 1 の表面を、AFM（ナノピクス 1000、セイコーインスツルメンツ（株））で観察した。その結果、親水性アクリル酸グラフト部分のみに、吸着した Ag 微粒子に起因する均一な厚みのパターンが形成されていることが確認された。

【0124】

2. 導電安定性の評価

得られた Ag 微粒子のパターン部分の表面導電性を、LORESTA-FP（三菱化学（株）製）を用いて四探針法により測定したところ、 $10 \Omega/\square$ を示した。このことから、導電性に優れた導電性パターンが形成されていることが判った。

【0125】

3. 耐磨耗性の評価

導電微粒子を吸着させた導電性パターン形成材料 1 の表面を、水で湿らせた布（BEMCOT、旭化成工業社製）を用いて手で往復 30 回擦った。擦った後に、前記と同様にして AFM（ナノピクス 1000、セイコーインスツルメンツ（株）製）にて、その表面を 10 万倍で観察したところ、擦り処理を行なう前と同様、露光部領域のみに Ag 微粒子に起因する緻密なパターン形状が観察された。これにより、表面の緻密なパターン形状が擦りにより損なわれなかったことが確認された。

【0126】

〔実施例 9〕

実施例 1 で作製したのと同様の親水性パターン基板 A を、アントラキノーン-2-スルホ

ン酸ナトリウム・水和物 1.23 g、5-スルフォサチリチル酸ナトリウム・水和物 7.20 g、及び、三塩化鉄・6水和物 4.38 g、を 125 ml の水に溶解した溶液に浸漬し、攪拌しながらピロール 0.75 ml と水 125 ml の溶液を加えた。一時間後、親水性パターン基板 A を取り出し、水洗し、次にアセトンで洗浄することで、親水性パターン基板 A の表面にポリピロール層が形成された実施例 2 の導電性パターン形成材料 2 を得た。

【0127】

<評価>

得られた導電性パターン形成材料 2 に対して、実施例 1 と同様の方法により、パターンの均一性、導電安定性、及び耐磨耗性の評価を行った。

【0128】

パターンの均一性の評価では、導電性ポリマーを吸着させた導電性パターン形成材料 1 の表面を AFM (ナノピクス 1000、セイコーインスツルメンツ (株) 製) で観察したところ、親水性アクリル酸グラフト部分のみに吸着したポリピロール層に起因する均一な厚みのパターンが形成されていることが確認された。

導電安定性の評価では、導電性ポリマー層部分の表面導電性は $950 \Omega/\square$ を示し、導電性に優れた導電性パターンが形成されていることが分かった。

耐磨耗性の評価では、擦りの後も露光部領域のみに導電性ポリマーによると考えられる樹脂膜の存在が観察され、剥離なども見られなかったことから、ポリマー層が擦りにより損なわれなかったことが確認された。

【0129】

[比較例 3]

比較例 1 と同様にして得られたパターン形成材料 (基板 R) を使用して、実施例 9 と同様にしてアクリル酸グラフトポリマーパターンにピロールを吸着させ、重合させて、基板 R の表面にポリピロール層が形成された比較例 3 の導電性パターン形成材料 3 を得た。この材料では、グラフトポリマーパターン以外の部分にはポリピロール層が形成されておらず、ディスクリのよいパターンであることが判明した。しかしながら、得られたポリピロールの黒色のパターンにはムラが見られた。

【0130】

[実施例 10]

実施例 1 で使用した石英マスク ($25 \mu\text{m}$ ライン $100 \mu\text{m}$ スペースの格子状に露光できる石英マスク、エスケーエレクトロニクス社製) に代えて、 $10 \mu\text{m}$ ライン $200 \mu\text{m}$ スペースの格子状に露光できる石英マスク (FUJINO. 1 エスケーエレクトロニクス社製) を使用した以外は、実施例 1 と同じ手法にてアクリル酸グラフトポリマーがパターン状に形成された基板 D を形成した。この基板 D でを用いて、前記実施例 9 と同様にしてアクリル酸グラフトポリマーパターンにピロールを吸着させ、重合させて、基板 D の表面にポリピロール層が形成された実施例 10 の導電性パターン形成材料 4 を得た。この材料では、グラフトポリマーパターン以外の部分にはポリピロール層が形成されておらず、ディスクリのよいパターンであることが判明した。

パターン形成領域において、LORESTA-FP を用いて 4 探針法で表面抵抗を測定したところ、 $1500 \Omega/\square$ であった。また他の場所を測定したが $1600 \Omega/\square$ 、 $1700 \Omega/\square$ 、 $1400 \Omega/\square$ の値であり、表面抵抗のバラツキは小さいものであった。

【0131】

[比較例 4]

前記比較例 1 で使用したマスク ($25 \mu\text{m}$ ライン $100 \mu\text{m}$ スペースの格子状に露光できる石英マスク、エスケーエレクトロニクス社製) に代えて、上記のマスク ($10 \mu\text{m}$ ライン $200 \mu\text{m}$ スペースの格子状に露光できる石英マスク、FUJINO. 1 エスケーエレクトロニクス社製) を使用した以外は比較例 3 と同じ方法にてポリアクリル酸パターン基板 E を作成し、前記実施例 9 と同様にしてアクリル酸グラフトポリマーパターンにピロールを吸着させ、重合させて、基板 E の表面にポリピロール層が形成された比較例 4

の導電性パターン形成材料5を得た。、実施例3と同じ方法にてポリピロールのパターンを形成した。パターン形成領域において、LORESTA-FPを用いて4探針法で表面抵抗を測定したところ、 $500\Omega/\square$ 、 $1600\Omega/\square$ 、 $3000\Omega/\square$ 、 $1400\Omega/\square$ の値であり、表面抵抗値に大きなバラツキが見られた。

【0132】

〔実施例11〕

実施例4で得られた疎水的なグラフトパターンを有する基板Sを用いて導電性パターンを形成した。

実施例4と同様にして得た基板Sを蒸留水に1分間浸漬したところ、疎水的なグラフトパターン以外のところに水が吸着した。これに疎水的な銀微粒子分散インク（ナノペーストNPS-J、ハリマ化成製）をゴムローラーを用いて基板にこすりつけた。その結果、疎水的なグラフトパターン部分だけに銀インクが付着し、鮮明な銀のパターンが得られた。

次にこのパターンが形成された基板を 230°C 30分加熱した。表面抵抗を測定したところ $0.3\Omega/\square$ の良好な導電性が得られた。また 10cm 平方の範囲で数カ所測定したが、いずれも $0.2\sim 0.4\Omega/\square$ の範囲に入っていることが分かった。

【0133】

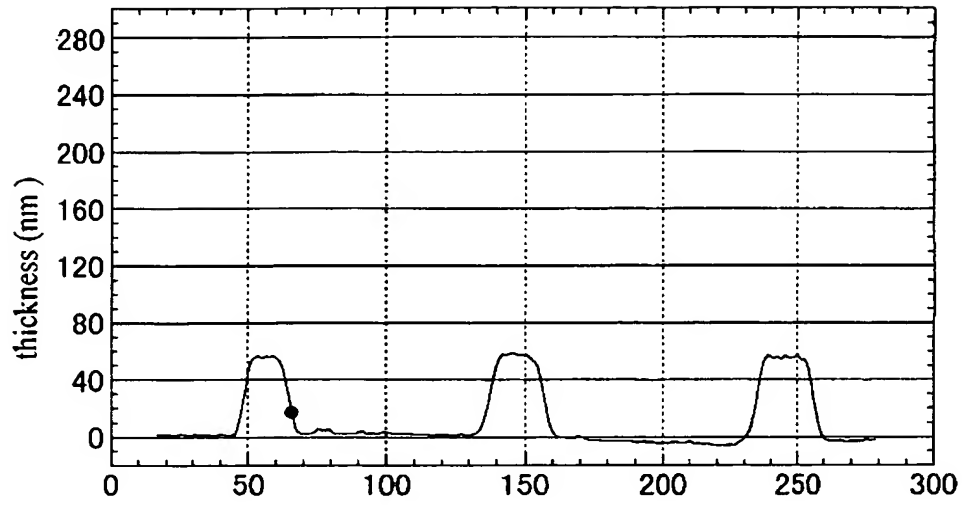
以上、本発明の実施例8乃至11によれば、本発明の方法を用いて形成された導電性パターン材料は、導電性材料として導電性微粒子または導電性ポリマーの何れを用いた場合でも、優れた導電安定性と、パターン膜厚の均一性、耐磨耗性が得られることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0134】

【図1】AFMにて測定したシリコン基板の高さ方向の断面の厚みを示すグラフである。

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 パターン形成材料の面積に係わらず、エネルギー付与により均質で鮮鋭度の高い物質吸着パターンが容易に得られ、応用範囲の広いパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 基板表面に重合開始能を有する領域を画像様に形成する工程と、該領域に原子移動ラジカル重合を用いてグラフトポリマーを生成することにより、グラフトポリマー生成領域と未生成領域からなる親／疎水性パターンを形成する工程と、該親／疎水性パターンの親水性領域又は疎水性領域に物質を付着させる工程と、を有することを特徴とする。重合開始能を有する領域の形成は、基板表面の全面にわたって開始剤を固定させ、それに画像様露光を行なって露光領域の開始剤の重合開始能を失活させることにより行なう態様が好ましい。付着される物質を選択し、画像形成材料、微粒子パターン形成材料、導電性パターン材料への応用が可能である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 1 2 9 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社